

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 756 819

②1 N° d'enregistrement national : **96 15000**

⑤1 Int Cl⁸ : C 01 F 17/00, C 01 G 25/02, B 01 J 23/10, 21/06,
21/02, 21/10, 23/16, 23/08, 23/74, 23/14, 35/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.12.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.06.98 Bulletin 98/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BLANCHARD GILBERT et QUEMERE
ERIC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE CERIUM OU D'OXYDES DE CERIUM ET DE ZIRCONIUM, SOUS FORME
EXTRUDEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR.

⑤7 La présente invention concerne une composition à
base d'oxyde de cérium ou d'oxydes de cérium et de zirco-
nium, sous forme extrudée, son procédé de préparation et
son utilisation comme catalyseur.

Le procédé de préparation de la composition de l'inven-
tion est caractérisé en ce qu'on extrude un hydroxyde ou
oxyhydroxyde de cérium ou des hydroxydes ou oxyhy-
droxydes de cérium et de zirconium.

La composition de l'invention peut être utilisée comme
catalyseur ou support de catalyseur, notamment dans le
traitement des gaz d'échappement des moteurs à combus-
tion interne, dans le procédé de déshydrogénation de
l'éthylbenzène en styrène, dans la catalyse de méthana-
tion, dans le traitement d'une solution ou suspension de
composés organiques par oxydation en voie humide.

FR 2 756 819 - A1



**COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE CERIUM OU D'OXYDES DE CERIUM ET DE
ZIRCONIUM, SOUS FORME EXTRUDEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET
SON UTILISATION COMME CATALYSEUR**

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de cérium ou
10 d'oxydes de cérium et de zirconium, sous forme extrudée, son procédé de préparation
et son utilisation comme catalyseur.

Les compositions à base d'oxyde de cérium ou de mélanges d'oxyde de cérium et
d'oxyde de zirconium sont bien connues. Elles sont utilisées notamment comme
catalyseur ou support de catalyseurs, en particulier pour la catalyse de postcombustion
15 automobile. Ces compositions sont généralement employées dans une technique
d'enduction, c'est à dire en les mélangeant avec un oxyde liant comme l'alumine ou la
silice et en déposant le mélange obtenu, sous forme d'une couche, sur un support.
Cependant, l'oxyde liant peut entraîner soit une désactivation rapide des compositions
soit une perte de leur sélectivité.

20 Compte tenu de cet inconvénient, il serait intéressant de pouvoir obtenir ces
compositions directement sous forme extrudée. Or, à la connaissance de la
Demanderesse, ces compositions n'ont jamais pu être obtenues jusqu'à présent sous
cette forme.

L'objet de l'invention est donc de procurer ces compositions sous la forme
25 d'extrudés.

La Demanderesse a découvert que l'utilisation d'un produit de départ spécifique
permettait de résoudre ce problème.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'une composition à base
d'oxyde de cérium ou d'oxydes de cérium et de zirconium qui est caractérisé en ce
30 qu'on extrude un produit qui est à base d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium
ou d'hydroxyde ou d'oxyhydroxydes de cérium et de zirconium.

L'invention couvre aussi une composition à base d'oxyde de cérium ou d'oxydes
de cérium et de zirconium, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme extrudée.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'une composition du type ci-dessus comme
35 catalyseur ou support de catalyseur, notamment dans le traitement des gaz
d'échappement des moteurs à combustion interne, dans le procédé de
déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, dans la catalyse de méthanation.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Le produit de l'invention va tout d'abord être décrit.

5 La caractéristique essentielle des compositions de l'invention est leur forme.

Elles se présentent en effet sous forme d'extrudés. Par extrudé, on entend tout objet obtenu par éjection sous pression d'une pâte, à travers des buses ou des filières de formes choisies. Les objets ainsi obtenus peuvent présenter des formes variées, ils peuvent, par exemple, présenter des sections cylindriques ou demi-cylindriques, carrées, polygonales ou encore des sections en forme de lobes, comme des trilobes. 10 Les objets peuvent être pleins ou creux. Ils peuvent avoir la forme de monolithe, de nid d'abeille, de cylindre par exemple.

Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de cérium ou d'oxydes de cérium et de zirconium. On entend par là que l'oxyde de cérium ou l'oxyde de cérium en 15 combinaison avec l'oxyde de zirconium représentent au moins 50% en poids de l'ensemble de la composition.

Dans le cas des compositions à base d'oxydes de cérium et de zirconium, les proportions respectives de cérium et de zirconium peuvent varier dans de larges limites. Plus particulièrement, cette proportion, exprimée par le rapport atomique Zr/Ce, peut 20 varier entre 1/20 et 20/1, plus particulièrement entre 1/9 et 9/1.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre, outre le cérium et le zirconium, des additifs. Ces additifs seront choisis parmi ceux connus pour améliorer les propriétés catalytiques du cérium ou du zirconium. On peut ainsi utiliser des additifs pour stabiliser la surface spécifique de ces compositions ou ceux connus pour 25 augmenter leur capacité de stockage de l'oxygène.

Comme additifs, on peut mentionner ceux appartenant au groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le thorium, le titane, le niobium, le tantale et les terres rares.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement 30 entre 57 et 71. Parmi les terres rares, on peut mentionner plus particulièrement l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme.

On peut aussi citer, à titre d'additifs, ceux appartenant au groupe constitué par le magnésium, le scandium, le hafnium, le gallium et le bore.

On peut enfin mentionner les additifs appartenant au groupe constitué par le fer, 35 le bismuth, le nickel, le manganèse, l'étain et le chrome.

Il va de soi que tous les additifs cités ici peuvent être présents dans les compositions de l'invention seuls ou en combinaison quel que soit le groupe auquel ils

appartiennent. En outre, ces additifs sont généralement présents dans les compositions sous forme d'oxydes.

Les quantités d'additifs peuvent varier dans de larges proportions. La quantité maximale est d'au plus 50% exprimée en poids d'oxyde d'additif par rapport au poids de l'ensemble de la composition. La quantité minimale est celle nécessaire pour obtenir l'effet souhaité. Généralement, cette quantité est d'au moins 0,1%. Plus particulièrement, la quantité d'additif peut être comprise entre 1 et 20% et encore plus particulièrement entre 1 et 10%.

Les compositions de l'invention peuvent présenter des surfaces spécifiques importantes, même après calcination à température élevée. Cette surface dépend de la nature des constituants de la composition. Les surfaces les plus élevées seront obtenues pour les compositions dans lesquelles le zirconium est majoritaire.

Plus précisément, les compositions de l'invention dans lesquelles le cérium est présent avec le zirconium et où le cérium est majoritaire, c'est à dire que le rapport atomique Ce/Zr est supérieur à 1, peuvent présenter des surfaces spécifiques d'au moins 20m²/g, plus particulièrement d'au moins 30m²/g, après calcination à 900°C pendant 6 heures. Avec un ou plusieurs additifs, notamment comme le scandium et les terres rares et en particulier le lanthane, le praséodyme ou le néodyme, ces surfaces peuvent être d'au moins 35m²/g, ou encore d'au moins 40m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 45m²/g après calcination dans les mêmes conditions. Ces compositions avec additifs peuvent aussi présenter une surface d'au moins 20m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 30m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.

Par ailleurs, les compositions de l'invention dans lesquelles le cérium est présent avec le zirconium mais où le zirconium est majoritaire, c'est à dire que le rapport atomique Ce/Zr est inférieur à 1, peuvent présenter des surfaces spécifiques d'au moins 30m²/g, plus particulièrement d'au moins 40m²/g, après calcination à 900°C pendant 6 heures. Avec un ou plusieurs additifs, notamment les terres rares et en particulier le lanthane, le praséodyme ou le néodyme, ces surfaces peuvent être d'au moins 50m²/g, ou encore d'au moins 55m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 60m²/g après calcination dans les mêmes conditions. Ces compositions avec additifs peuvent aussi présenter une surface d'au moins 30m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 40m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Le procédé de préparation des compositions extrudées de l'invention va maintenant être décrit.

La caractéristique principale du procédé de l'invention est de partir d'un produit spécifique. Ce produit peut être définie de deux manières.

- 5 On peut tout d'abord définir le produit qui subit l'extrusion comme étant un produit à base d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium ou d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de cérium et de zirconium. Un tel hydroxyde peut être généralement représenté par la formule (1) $M(OH)_x(X)_y.nH_2O$, dans laquelle M représente le cérium ou le zirconium, X un anion, $x+y$ étant au plus égal à 4 et x étant différent de 0, y et n
- 10 pouvant être nuls. L'anion X est l'anion du composé de cérium ou de zirconium, en particulier un sel, que l'on utilise généralement dans la préparation de l'hydroxyde comme cela sera décrit ci-dessous. Il est aussi possible de partir d'un produit à base d'un oxyhydroxyde de formule (2) $MO_z(OH)_x(X)_y.nH_2O$, dans laquelle M et X ont la même signification que précédemment, où $x+y+z$ est au plus égal à 4, x et z étant
- 15 différents de 0, y et n pouvant être nuls. Un tel oxyhydroxyde peut être obtenu par séchage d'un hydroxyde de formule (1).

On notera que dans les formules (1) et (2), les valeurs respectives de x, y, z et de n peuvent varier en fonction notamment des procédés de préparation utilisés pour obtenir les hydroxydes ou oxyhydroxydes. Ainsi, à titre d'exemple, n peut varier entre

20 environ 0 et 20, y peut être d'au plus 0,5, X étant notamment un anion nitrate. Il est souligné ici que ces valeurs ne sont pas limitatives, la caractéristique essentielle de l'invention étant l'utilisation pour l'opération d'extrusion d'un produit comportant l'anion hydroxyde.

On peut aussi définir le produit qui subit l'extrusion par ses procédés de

25 préparation.

Pour la préparation d'un tel produit, on pourra se référer notamment à la demande de brevet EP-A-300852, au nom de la Demanderesse et dont l'enseignement est incorporé ici, qui décrit la préparation d'un hydroxyde cérique en faisant réagir une solution de sel de cérium et une base, éventuellement en présence d'un agent oxydant,

30 la proportion de base étant telle que le pH du milieu réactionnel est supérieur à 7. L'hydroxyde de cérium ainsi obtenu peut subir ensuite un traitement solvothermal dans lequel on le remet en suspension dans l'eau ou dans une base décomposable et on le chauffe dans une enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température et à la pression critique du milieu réactionnel. Des

35 hydroxydes de cérium IV peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution aqueuse de cérium IV en milieu acide (demande de brevet FR-A-2596380 au nom de la Demanderesse).

En ce qui concerne la préparation d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de cérium et de zirconium ou de produits à base de cérium et de zirconium convenables pour l'extrusion dans le cadre de la présente invention, on pourra se référer aux demandes de brevets FR-A-2699524 et FR-A-2714370 au nom de la Demanderesse et dont
5 l'enseignement est incorporé ici et qui décrivent en particulier des procédés qui permettent d'obtenir, à l'issue de certaines de leurs étapes, des produits de ce type.

Ainsi, un premier procédé de ce type qui peut être décrit comporte les étapes suivantes. On forme un milieu liquide comprenant des composés du cérium et du zirconium, et, le cas échéant, au moins un composé d'un additif; on chauffe le milieu
10 obtenu; on récupère le précipité formé; on sèche éventuellement ledit précipité. Le produit ainsi obtenu à l'issue de ces étapes convient à l'extrusion pour la présente invention.

La première étape de ce procédé consiste donc à préparer un milieu liquide, généralement un milieu aqueux, contenant des composés du cérium et du zirconium, et,
15 le cas échéant, au moins un composé d'un additif. Ces composés sont généralement des sels des éléments précités et, de préférence, des sels solubles. Le milieu liquide peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre
20 quelconque, desdites solutions.

A titre de composés du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium comme les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérrique. La solution de sels de cérium IV peut contenir du cérium à l'état céreux mais il est
25 préférable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérrique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérrique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également utiliser une solution de nitrate cérrique obtenue
30 selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui peut constituer une matière première intéressante.

Les composés du zirconium peuvent être choisis parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle convient
35 particulièrement bien. On peut mentionner plus particulièrement l'utilisation d'un nitrate de zirconyle provenant de l'attaque nitrique d'un carbonate de zirconium. Le composé du zirconium peut être aussi un sel d'un acide organique tel que l'acide acétique ou l'acide citrique.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium IV et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque. On peut alors définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium et de zirconium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle n1 représente le nombre total de moles de Ce IV et de zirconium présentes dans la solution après neutralisation; n2 représente le nombre de moles d'ions OH⁻ effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par les solutions aqueuses de sel de cérium IV et de zirconium; et n3 représente le nombre total de moles d'ions OH⁻ apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale des espèces hydroxydes cérium zirconium, cette quantité dépendant de la composition synthétisée. Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 2.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise comme composé de zirconium une solution de zirconium qui présente la caractéristique suivante. La quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution doit vérifier la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65. Plus particulièrement, ce rapport peut être d'au plus 1,5 et encore plus particulièrement d'au plus 1,3.

Le dosage acide-base se fait d'une manière connue. Pour l'effectuer dans des conditions optimales, on peut doser une solution qui a été amenée à une concentration d'environ 3.10⁻² mole par litre exprimée en élément zirconium. On y ajoute sous agitation une solution de soude 1N. Dans ces conditions, la détermination du point équivalent (changement du pH de la solution) se fait d'une manière nette. On exprime ce point équivalent par le rapport molaire OH⁻/Zr.

A titre de composés des additifs utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate convient particulièrement

bien. Ces composés peuvent aussi être apportés sous forme de sols. Ces sols peuvent être obtenus par exemple par neutralisation par une base d'un sel de ces composés.

Les quantités de cérium, de zirconium et éventuellement d'additifs présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le milieu liquide initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Il peut être avantageux à l'issue de cette deuxième étape, d'amener le milieu réactionnel ainsi obtenu à un pH basique. Cette opération est effectuée en ajoutant au milieu une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque.

Par pH basique on entend une valeur du pH supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, après l'étape de chauffage, de l'eau oxygénée.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, après récupération du produit et addition éventuelle de la base ou de l'eau oxygénée, une étape de chauffage telle que décrite ci-dessus, en remettant alors le produit en milieu liquide, notamment dans l'eau, et en effectuant par exemple des cycles de traitements thermiques.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Il est aussi possible de procéder à un séchage par atomisation du précipité obtenu. Dans ce cas, il n'est pas alors nécessaire de séparer le précipité du milieu réactionnel dans lequel il a été obtenu. On peut laisser décanter le milieu réactionnel puis soutirer le surnageant et procéder enfin au séchage par atomisation.

Un second procédé de préparation des hydroxyde ou oxyhydroxydes de cérium et de zirconium peut être aussi mis en oeuvre dans lequel on effectue une précipitation. Selon ce second procédé, on forme un milieu liquide comprenant un composé du cérium ou des composés du cérium et du zirconium, et, le cas échéant, au moins un composé d'un additif; on ajoute une base au milieu obtenu; on récupère le précipité formé; on sèche éventuellement ledit précipité. Le produit ainsi obtenu à l'issue de ces étapes convient à l'extrusion pour la présente invention.

Ce qui a été décrit plus haut sur les composés de cérium, de zirconium et des additifs s'applique aussi ici.

Dans la deuxième étape de ce second procédé, on ajoute une base au milieu liquide formé précédemment. On peut utiliser comme base les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée. L'ordre d'introduction des réactifs peut être quelconque, la base pouvant être introduite dans le mélange ou inversement ou encore les réactifs pouvant être introduits simultanément dans le réacteur.

L'addition peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Cette opération peut être conduite à une température comprise entre la température ambiante (18 - 25°C) et la température de reflux du milieu réactionnel, cette dernière pouvant atteindre 120°C par exemple. Elle est de préférence conduite à température ambiante.

A la fin de l'addition de la base, on peut éventuellement maintenir encore le milieu de réaction sous agitation pendant quelque temps, et ceci afin de parfaire la précipitation.

5 Lorsque la base est ajoutée en continu, le pH du milieu réactionnel est de préférence maintenu entre environ 7 et environ 11, plus particulièrement entre 7,5 et 9,5.

10 Une variante de ce second procédé peut être rappelée ici, cette variante correspondant à l'enseignement de FR-A-2714370 qui a été mentionné plus haut. Dans cette variante, la réaction avec la base se fait en présence d'un carbonate ou bicarbonate. Le terme carbonate doit s'entendre comme pouvant comprendre aussi un hydroxycarbonate. On citera à titre d'exemple le carbonate ou le bicarbonate d'ammonium. Par ailleurs, la réaction se fait dans des conditions telles que le pH du milieu réactionnel reste neutre ou basique. La valeur du pH du milieu réactionnel est généralement d'au moins 7 et est comprise entre 7 et 7,5 dans le cas d'un milieu neutre
15 et plus particulièrement d'au moins 8 dans le cas d'un milieu basique. Plus précisément, cette valeur peut être comprise entre 7,5 et 14, notamment entre 8 et 11 et plus particulièrement entre 8 et 9.

20 Selon un mode de réalisation particulier de cette variante, on introduit le milieu liquide comprenant les composés de cérium et de zirconium et, éventuellement de l'additif, avec le carbonate ou le bicarbonate, dans une solution basique. On peut donc par exemple former un pied de cuve avec la solution basique dans lequel on introduit le milieu liquide.

Il est aussi possible dans cette variante de procéder en continu. Dans ce cas, on introduit dans un réacteur simultanément le milieu liquide comprenant les composés de cérium et de zirconium et, éventuellement de l'additif, la base et le carbonate ou le bicarbonate en assurant un excès de base pour remplir la condition de pH.
25

A l'issue de l'étape de précipitation du second procédé, on récupère une masse d'un précipité solide qui peut être séparé de son milieu et éventuellement séché comme décrit précédemment pour le premier procédé.

30 Le ou les hydroxydes ou oxyhydroxydes de cérium et de zirconium ainsi que le ou les produits qui ont été obtenus par les procédés décrits plus haut vont ensuite être mis en forme par extrusion.

Ils peuvent être extrudés directement ou bien sous forme d'un mélange avec une solution acide. La présence d'une solution acide facilite la mise en forme. Comme acide,
35 on peut utiliser par exemple l'acide nitrique, l'acide stéarique, l'acide oxalique ou l'acide acétique. La quantité d'acide utilisée est généralement comprise entre environ 0,1 et 5% exprimée en mole d'acide par rapport à la somme des moles de cérium et de zirconium.

Le ou les hydroxydes ou oxyhydroxydes de cérium et de zirconium ainsi que le ou les produits qui ont été obtenus par les procédés décrits plus haut peuvent aussi être extrudés en mélange avec des additifs de mise en forme connus comme la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxyéthyl-cellulose, les gommes xanthanes et succinoglycanes, des agents tensioactifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinyle, le glucose, les polyéthylène glycol.

Un avantage important de l'invention est que le produit à extruder peut être extrudé en l'absence des liants que l'on utilise habituellement dans ce type de technique. Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un liant qui peut être choisi parmi la silice, l'alumine, les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques, notamment dans des proportions utilisées généralement, c'est à dire jusqu'à environ 30% en poids.

Le ou les hydroxydes ou oxyhydroxydes de cérium et de zirconium ainsi que le ou les produits qui ont été obtenus par les procédés décrits plus haut, soit seuls soit en mélange avec la solution acide ou les additifs de mise en forme précités ou encore les liants précités, présentent, de préférence, avant l'extrusion, une perte au feu comprise entre 25 et 75%, plus particulièrement entre 40 et 65%. La perte au feu (PAF) est mesurée comme la perte en poids correspondant au rapport :

PAF en % = $(P_0 - P_1) / P_0$ dans lequel :

- P_0 est le poids initial de la matière première

- P_1 est le poids de cette matière première après calcination 2 heures à 1000°C et refroidissement à la température ambiante dans une enceinte anhydre.

Préalablement à l'extrusion, le ou les hydroxydes ou oxyhydroxydes de cérium et de zirconium ainsi que le ou les produits qui ont été obtenus par les procédés décrits plus haut sont malaxés. La durée du malaxage peut varier dans de larges limites, par exemple entre 1 minute et trois heures.

L'extrusion se fait dans tout dispositif approprié.

Le produit extrudé est éventuellement séché et ensuite calciné.

La calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes, et elle est aussi choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure de la composition catalytique et en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 4 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Les extrudés ainsi obtenus peuvent être employés en combinaison avec des métaux catalytiquement actifs du type métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Les extrudés de l'invention peuvent être utilisés tout particulièrement dans le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, dans le procédé de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, dans la catalyse de méthanation.

Plus généralement, ils sont utilisables dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, la démétallation, la shift conversion ou le traitement d'une solution ou d'une suspension de composés organiques par oxydation en voie humide.

Ce dernier traitement de solution ou suspension aqueuse de composés organiques se fait à une température et une pression élevées par oxydation des composés organiques par un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'oxydation pour réduire la demande chimique en oxygène de ladite solution ou suspension à un niveau prédéterminé. Il est caractérisé en ce que le catalyseur comprend une phase catalytiquement active présente sur un support constitué par une composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, présentant une surface spécifique après calcination pendant 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5 ml d'O₂/g. Ce support peut se présenter sous la forme d'un extrudé. La phase catalytiquement active est constituée par du ruthénium ou de l'iridium sous forme métal ou sous forme oxyde.

La réaction d'oxydation est réalisée en mettant en oeuvre comme gaz oxydant un gaz contenant de l'oxygène, tel que par exemple de l'oxygène pur, l'air, l'air enrichi en oxygène, des gaz résiduels contenant de l'oxygène.

La quantité de gaz alimenté est déterminée à partir de la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution à traiter. Généralement, le gaz contenant l'oxygène est utilisé dans une quantité égale à 1 à 1,5 fois la quantité théorique en oxygène.

Avantageusement la pression en oxygène est comprise entre 1 et 50 bars, la pression totale des gaz étant suffisamment élevée pour maintenir la solution ou suspension à l'état liquide à la température de la réaction.

Cette température de réaction est avantageusement comprise entre 100°C et 400°C, de préférence entre 120°C et 200°C. Cette température dépend notamment de la nature des composés organiques présents dans les effluents à traiter.

Les solutions ou suspensions aqueuses pouvant être traitées par ce procédé sont
5 des eaux qui contiennent préférentiellement des substances organiques oxydables telles que des effluents aqueux présentant une demande chimique en oxygène moyennement concentrée, avantageusement inférieure à 200 g/l.

Des exemples d'eaux résiduelles sont, par exemple, des eaux résiduelles provenant d'installations industrielles telles que les industries chimiques ou pétrolières,
10 les effluents municipaux, les eaux résiduelles contenant des huiles, des eaux résiduelles provenant de procédé d'épuration de gaz ou de procédé à boue activée. Avantageusement, pour éviter un encrassage des installations et du catalyseur, ces eaux peuvent être filtrées avant d'être traitées.

Des exemples vont maintenant être donnés.

15

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un support oxyde sous forme d'extrudé de formule $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte
20 ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique et une solution de nitrate de zirconyle. Cette dernière a été obtenue par attaque d'un carbonate à l'aide d'acide nitrique concentré. La solution répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 0,94$.

La concentration de ce mélange (exprimée en oxyde des différents éléments) est
25 ajustée à 80 g/l. Ce mélange est ensuite porté à 150°C pendant 4 heures.

Une solution d'ammoniaque est ensuite ajoutée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est porté à ébullition pendant 2 heures. Après décantation puis soutirage, on remet en suspension le produit solide et le milieu ainsi obtenu est traité pendant 1 heure à 100°C. Le produit est ensuite
30 filtré. Le gâteau de filtration ainsi obtenu présente une perte au feu à 1000°C de 60,6%. L'hydroxyde ou oxyhydroxyde de cérium-zirconium est malaxé pendant 15 minutes avant d'être mis en forme par extrusion à travers une filière de 3,2mm. Le matériel utilisé est une extrudeuse monovis commercialisée par la société LHOMARGIE. Les extrudés obtenus ont la forme d'un cylindre de 1,2mm de diamètre. Ils sont ensuite séchés à
35 100°C 1 heure avant d'être calcinés à 600°C sous air.

L'oxyde mis en forme présente une surface spécifique après traitement à 900°C sous air pendant 6 heures de $39\text{m}^2/\text{g}$ et à 1000°C 6 heures de $17\text{m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation d'un support oxyde sous forme d'extrudé de formule $\text{Ce}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{O}_2$.

5 A une solution de nitrate de cérium IV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle (obtenu par attaque d'un carbonate de Zr par l'acide nitrique) dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 20/80 et telle que le rapport r tel que défini plus haut, soit de 0,5. La concentration est ajustée à 80 g/l puis la solution est portée 6 heures à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. La température est ensuite portée à 100°C. Après refroidissement, on élimine par décantation les eaux-mères et on ajoute 10 une quantité équivalente d'eau. Le milieu réactionnel est de nouveau porté à 100°C. Après décantation, le surnageant est éliminé, et le produit est séché par atomisation. La poudre obtenue est malaxée avec une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration telle que le support $\text{HNO}_3/\text{Zr}+\text{Ce}$ est égal à 0,025 et la perte au feu de la 15 pâte à 1000°C de 45%. L'hydroxyde de cérium-zirconium obtenu est ensuite mis en forme comme dans l'exemple 1 puis séché à 100°C 1 heure avant d'être calciné à 500°C sous air.

La surface spécifique de l'oxyde ainsi obtenu est de $45\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 900°C.

20 L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXEMPLE 3

25 Cet exemple illustre la préparation d'un support oxyde sous forme d'extrudé de formule $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

On part des deux solutions suivantes.

- Solution 1 : 116,7 g de nitrate de Ce III (29,5% CeO_2)
24,7 g de nitrate de zirconyle (19,9% ZrO_2)
124 g H_2O
- 30 - Solution 2 : 47,4 g de bicarbonate d'ammonium
35,2 g NH_4OH (29% en NH_3)
240,4 g H_2O

35 La solution 1 est préchauffée à 80°C. Elle est ajoutée en 5 minutes à la solution 2 maintenue à l'origine à une température de 25°C. On filtre sur un Büchner de 15cm de diamètre et on lave avec 500ml d'eau. Le produit est ensuite séché à 125°C en étuve ventilée.

La poudre obtenue est mise en forme comme dans l'exemple 1 avec un ajout d'une solution aqueuse d'acide acétique de concentration telle que le support $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{Zr}+\text{Ce}$ est égal à 0,030 et la perte au feu de la pâte à 1000°C de 51%.

- 5 L'hydroxyde de cérium-zirconium obtenu est séché à 100°C 1 heure avant d'être calciné à 700°C sous air.

L'oxyde mis en forme présente une surface spécifique après traitement à 900°C sous air pendant 6 heures de 30m²/g.

REVENDECATIONS

- 1- Composition à base d'oxyde de cérium ou d'oxydes de cérium et de zirconium, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme extrudée.
- 5
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est à base d'oxydes de cérium et de zirconium dans un rapport atomique Zr/Ce compris entre 1/20 et 20/1, plus particulièrement entre 1/9 et 9/1.
- 10
- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le thorium, le titane, le niobium, le tantale et les terres rares.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle
- 15
- comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par le magnésium, le scandium, le hafnium, le gallium et le bore.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par le fer, le
- 20
- bismuth, le nickel, le manganèse, l'étain et le chrome.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$, après calcination à 900°C pendant 6 heures.
- 25
- 7- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on extrude un produit qui est à base d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium ou d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de cérium et de zirconium.
- 30
- 8- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on extrude un produit obtenu par un procédé dans lequel on forme un milieu liquide comprenant un composé du cérium ou des composés du cérium et du zirconium, et, le cas échéant, au moins un composé d'un additif; on chauffe le milieu
- 35
- obtenu; on récupère le précipité formé; on sèche éventuellement ledit précipité.
- 9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on extrude un produit obtenu par un procédé dans lequel on forme

un milieu liquide comprenant un composé du cérium ou des composés du cérium et du zirconium, et, le cas échéant, au moins un composé d'un additif; on ajoute une base au milieu obtenu; on récupère le précipité formé; on sèche éventuellement ledit précipité.

- 5 10- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on extrude un produit obtenu par un procédé dans lequel on fait réagir une solution de sel de cérium et une base, éventuellement en présence d'un agent oxydant, la proportion de base étant telle que le pH du milieu réactionnel est supérieur à 7.
- 10 11- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on extrude un produit obtenu par un procédé dans lequel on hydrolyse une solution aqueuse de cérium IV en milieu acide.
- 15 12- Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'on extrude un mélange obtenu d'une part à partir du ou des hydroxydes ou oxyhydroxydes précités ou au moins un des produits obtenus par les procédés précités et, d'autre part, d'une solution acide.
- 20 13- Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'on extrude soit un ou des hydroxydes ou oxyhydroxydes précités ou au moins un des produits obtenus par les procédés précités, soit un mélange obtenu à partir d'un ou des hydroxydes ou oxyhydroxydes précités ou d'au moins un des produits obtenus par les procédés précités, qui présentent une perte au feu comprise entre 25 et 75%.
- 25 14- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6 comme catalyseur ou support de catalyseur, notamment dans le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, dans le procédé de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, dans la catalyse de méthanation, le traitement d'une solution ou suspension
- 30 de composés organiques par oxydation en voie humide.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 536642
FR 9615000

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 272 979 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 Juin 1988	1-3,7-14
Y	* page 3, ligne 41 - page 4, ligne 9; revendications; exemple 5 *	4,5
Y	EP 0 611 192 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 Août 1994 * revendications 9,10 *	4,5
A	* colonne 10, ligne 4 - ligne 12 *	1-3,6-14
A	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 Juillet 1994 * le document en entier *	1-14
D,A	WO 95 18068 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BONNEAU LIONEL (FR); CHOPIN THIERRY (FR); TO) 6 Juillet 1995 * page 10, ligne 7 - ligne 22 *	1-14
A	EP 0 684 072 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 Novembre 1995	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01G C01F B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Septembre 1997		Zalm, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

270 FORM 1503 03.82 (P04C13)